



# Ni/TiB<sub>2</sub> 的制备及催化甲酸制氢性能

缪自强, 钱凯成, 祝宏亮, 李仁宏

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 针对催化剂硼化钛(TiB<sub>2</sub>)催化甲酸制氢效率低、催化剂成本高的问题,以 TiB<sub>2</sub> 为载体,经浸渍法制备由 Ni 和 TiB<sub>2</sub> 合成的复合催化剂,并通过优化制备工艺提升 Ni/TiB<sub>2</sub> 的催化甲酸制氢性能。利用 TEM、XRD、XPS 等表征方法分析 Ni/TiB<sub>2</sub> 的形貌、结构和成分,考察 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能。结果表明:当煅烧温度为 600 ℃、Ni 与 TiB<sub>2</sub> 质量比为 1:20 时,Ni/TiB<sub>2</sub> 具有 Ni 芯封装的核壳结构且 Ni 均匀地分散在 TiB<sub>2</sub> 表面,其中 Ni 与 TiB<sub>2</sub> 之间存在电子相互作用。相比于 TiB<sub>2</sub>,Ni/TiB<sub>2</sub> 活化能从 51.8 kJ/mol 下降至 41.4 kJ/mol;当甲酸浓度为 10 mol/L、反应温度为 25 ℃时,Ni/TiB<sub>2</sub> 最佳催化周转频率(TOF)可达 5.85 h<sup>-1</sup>,为纯 TiB<sub>2</sub> 的 292 倍。催化甲酸制氢性能的提高,得益于 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化剂中 Ni 和 TiB<sub>2</sub> 之间的金属-载体强相互作用(SMSI)。研究结果为过渡金属硼化物基催化剂应用于氢能源领域提供了新思路。

**关键词:** 硼化钛;甲酸;催化制氢;金属-载体强相互作用;浸渍法

**中图分类号:** O643.38

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2022) 09-0737-09

## Preparation of Ni/TiB<sub>2</sub> and its property to catalyze formic acid and produce hydrogen

MIAO Ziqiang, QIAN Kaicheng, ZHU Hongliang, LI Renhong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In view of the problems of low formic acid catalyzation and hydrogen production efficiency and high catalyst cost of the catalyst titanium boride (TiB<sub>2</sub>), a composite catalyst synthesized by Ni and TiB<sub>2</sub> was prepared by means of impregnation, with TiB<sub>2</sub> as the carrier. The property of Ni/TiB<sub>2</sub> to catalyze formic acid and produce hydrogen was improved through the optimized preparation process. The morphology, structure and composition of Ni/TiB<sub>2</sub> were analyzed by TEM, XRD, XPS and other characterization methods, and the property of Ni/TiB<sub>2</sub> to catalyze formic acid and produce hydrogen was investigated. The results showed that when the calcination temperature was 600 ℃ and the mass ratio of Ni to TiB<sub>2</sub> was 1:20, Ni/TiB<sub>2</sub> had a core-shell structure where the Ni was coated by boride layers, Ni was uniformly distributed on the surface of TiB<sub>2</sub>, and there was an electronic interaction between Ni and TiB<sub>2</sub>. Compared with TiB<sub>2</sub>, the activation energy of Ni/TiB<sub>2</sub> fell from 51.8 kJ/mol to 41.4 kJ/mol. When the concentration of formic acid was 10 mol/L and the reaction temperature was 25 ℃, the optimal catalytic turnover frequency (TOF) of Ni/TiB<sub>2</sub> can reach 5.85 h<sup>-1</sup>, which was 292 times that of pure TiB<sub>2</sub>. The improved property of Ni/TiB<sub>2</sub> to catalyze formic acid and produce hydrogen benefited from the strong

收稿日期: 2022-02-23      网络出版日期: 2022-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21872123, 22172143)

作者简介: 缪自强(1996—),男,福建宁德人,硕士研究生,主要从事纳米材料催化产氢方面的研究。

通信作者: 李仁宏, E-mail: lirenhong@zstu.edu.cn

metal-support interaction (SMSI) between Ni and  $\text{TiB}_2$  in the catalyst Ni/ $\text{TiB}_2$ . The research results provide a new idea for the application of transition metal boride-based catalyst in the field of hydrogen energy.

**Key words:**  $\text{TiB}_2$ ; formic acid; catalyzation and hydrogen production; strong metal-support interaction; impregnation

## 0 引言

金属纳米催化剂由于其独特的表面特性、电子结构和尺寸效应,较之传统催化剂,具有活性高和选择性强的优点,被广泛应用于环保催化、精细化工及石油化工等领域<sup>[1-3]</sup>。然而,在高温条件下纳米材料表面自由能增高,常会发生烧结团聚现象,导致其催化活性逐渐降低<sup>[4-5]</sup>。金属-载体强相互作用(Strong metal-support interaction, SMSI)可以构筑具有热稳定性和抗烧结性能的负载型金属纳米催化剂,进而调节催化剂的活性和选择性<sup>[6-8]</sup>。1978年, Tauster 等<sup>[9]</sup>发现在高温还原气氛下,Ⅷ族金属(Pt、Pd、Ru、Ir等)被  $\text{TiO}_2$  载体包覆时,  $\text{TiO}_2$  载体与金属之间会存在明显的电子转移。这种现象被称为 SMSI 效应,催化剂的催化性能与此现象密切相关。过去几十年,针对 SMSI 体系的研究仍主要集中在可还原性氧化物(如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等)领域<sup>[10-14]</sup>。可还原性氧化物载体经过高温下的动态结构变化,如氧化还原反应或分解,其衍生的超薄氧化物覆盖层会将金属纳米颗粒(NPs)包裹,从而获得 SMSI 效应<sup>[15]</sup>。近年来,随着研究人员对其他载体的不断探索,发现了许多新型 SMSI 体系。Tang 等<sup>[16]</sup>首次发现金(Au)与羟基磷灰石(HAP)之间存在氧诱导的 SMSI 作用,成功将 SMSI 的载体扩展到金属氧化物之外,极大地激发了研究人员对新载体的研究,一些新型 SMSI 载体,如金属碳化物  $\text{MoC}_x$ <sup>[17]</sup>、硼化物  $\text{BN}$ <sup>[18]</sup>等被相继开发。

硼化钛( $\text{TiB}_2$ )是一种常见的过渡金属硼化物,由硼烯层(硼原子组成的类石墨烯结构)和钛原子层交替排列而成。B层是石墨的等电子体,  $\text{sp}^2$  杂化轨道和离域电子分别在二维层上形成共价 B-B 键和共轭  $\pi$  键,因此  $\text{TiB}_2$  具有极高的电子和离子电导率,在催化领域展现了卓越的应用潜力<sup>[19-22]</sup>。Li 等<sup>[23]</sup>发现,  $\text{TiB}_2$  与贵金属纳米粒子(Pt、Pd 和 Ag 等)之间存在 SMSI 效应。层状  $\text{TiB}_2$  在高温作用下会包覆在纳米颗粒周围,且伴随着强烈的电子相互作用,使得这些材料具有优异的催化甲酸制氢性能。然而,贵金属成本高,不利于大规模实际应用。因

此,基于  $\text{TiB}_2$  开发一种非贵金属 SMSI 催化体系具有现实意义。

本文将低成本的镍纳米颗粒(Ni NPs)负载到  $\text{TiB}_2$  载体上制备了 Ni/ $\text{TiB}_2$  纳米催化剂,研究了煅烧温度、负载量和甲酸浓度等工艺参数对 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸制氢性能的影响,并分析 Ni/ $\text{TiB}_2$  的结构及催化性能。本文的研究结果可为开发具有高活性、高选择性和低成本的过渡金属硼化物基催化剂提供了新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, 98.00%,国药集团化学试剂有限公司);氯化钠( $\text{NaCl}$ , AR, 99.50%)、氯化钾( $\text{KCl}$ , AR, 99.50%)、硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, 99.00%)、硝酸铁(Ⅲ)九水合物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , AR)、六水硝酸锰(Ⅱ)( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98.00%)、硼化锆( $\text{ZrB}_2$ , 99.50%)、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ , 99.99%),均购自阿拉丁试剂上海有限公司;二氧化钛( $\text{TiO}_2$ , AR, 99.00%,上海麦克林生化科技有限公司);硼粉(B, 无定形,  $<5\ \mu\text{m}$ , 98.00%,上海麦克林生化科技有限公司);无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , AR, 99.70%,杭州高晶精细化工有限公司)。

### 1.2 Ni/ $\text{TiB}_2$ 及对比催化剂的制备

纳米  $\text{TiB}_2$  的制备:通过熔融盐辅助的硼热还原反应得到  $\text{TiB}_2$ 。按质量比为 20:11 称取  $\text{TiO}_2$  与硼粉,放入研钵中研磨 30 min,得到  $\text{TiO}_2/\text{B}$  混合物。称取等摩尔比的  $\text{NaCl}$  与  $\text{KCl}$ (共熔点为  $657\ ^\circ\text{C}$ )作为熔融盐,在研钵中充分研磨;随后将  $\text{TiO}_2/\text{B}$  混合物与熔融盐按质量比为 1:10 混合并研磨 30 min 使之均匀混合。将所得混合物放入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚并置于管式炉中心。在氮气气氛下,以  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率快速升温至  $950\ ^\circ\text{C}$ ,并在此温度下保持 1 h 后,自然冷却至室温。反应结束后取出煅烧产物将其置于煮沸的去离子水中,经超声处理并反复离心以除去  $\text{B}_2\text{O}_3$  以及  $\text{NaCl-KCl}$  等杂质。所得样品经

过烘干,最终得到纳米 TiB<sub>2</sub>。

Ni/TiB<sub>2</sub> 催化剂的合成:采用浸渍法制备 Ni/TiB<sub>2</sub> 纳米催化剂。若 Ni 与 TiB<sub>2</sub> 的质量比为 1:20,则取 51 mg Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶于无水乙醇中,得到硝酸镍乙醇溶液。取 200 mg TiB<sub>2</sub> 加入 5 mL 乙醇中,超声分散。在持续搅拌的条件下向 TiB<sub>2</sub> 乙醇溶液逐滴滴加硝酸镍溶液并持续搅拌 30 min,之后在 50 ℃ 水浴条件下磁力搅拌 3 h,放入 65 ℃ 的烘箱中烘干。随后在管式炉特定温度(如 600、700 ℃ 和 800 ℃ 等)下煅烧 3 h,并以氮气作为煅烧气氛,最后冷却至室温,即得催化剂为 Ni/TiB<sub>2</sub>。

Co/TiB<sub>2</sub>、Fe/TiB<sub>2</sub>、Mn/TiB<sub>2</sub> 样品的合成:分别采用 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 作为前驱体,其 Co、Fe、Mn 等金属与 TiB<sub>2</sub> 载体的质量比为 1:20,煅烧温度为 600 ℃,其余制备过程与 Ni/TiB<sub>2</sub> 一致。

Ni/TiO<sub>2</sub>、Ni/SiO<sub>2</sub>、Ni/ZrB<sub>2</sub> 样品的合成:合成方法与 Ni/TiB<sub>2</sub> 纳米催化剂一致,Ni 与 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 等载体的质量比 1:20,煅烧温度为 600 ℃。

### 1.3 催化剂催化甲酸制氢实验

称取 20 mg 的纳米催化剂加入含有磁子的石英管中,采用移液枪往其中加入 5 mL 特定浓度甲酸溶液,通过水浴加热系统保持特定温度进行搅拌。在搅拌前,持续通氮气 2 min 以免空气影响催化过程,然后用硅胶塞密封,并采用封口膜进一步密封保证其气密性。在搅拌过程中使用微升注射器定期从试管中抽取 600 μL 气体,使用 GC-TCD 气相色谱仪对其中的 400 μL 气体进行分析。本文中的周转频率 TOF 计算公式为:

$$TOF_{TiB_2} = n_{H_2} / (n_{TiB_2} \times t) \quad (1)$$

$$TOF_{Ni/TiB_2} = n_{H_2} / (n_{Ni} \times t) \quad (2)$$

其中: $n_{H_2}$  为催化剂在  $t$  时间内催化甲酸产生的 H<sub>2</sub> 的摩尔量; $n_{TiB_2}$  和  $n_{Ni}$  分别为 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化剂中 TiB<sub>2</sub> 和 Ni 的摩尔量。在循环实验中,反应 3 h(1 循环)后,将 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化剂从反应溶液中分离,在 65 ℃ 真空干燥。称量干燥后的催化剂,再加入甲酸溶液进行下一次循环。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 透射电子显微镜(TEM)和 X 射线能谱(EDS)

采用 TEM 和 EDS 分析催化剂的形貌结构和元素分布。透射电子显微镜(TEM)采用 FEI TF20

型透射电子显微镜,点分辨率:0.023 nm,线分辨率:0.023 nm,最大加速电压:200 kV;EDS 采用 Super-X 型能谱仪。

#### 1.4.2 X 射线衍射(XRD)

采用 XRD 分析所制备样品的成分和结构。取一定量测试样品平铺在石英载玻片上,使用具有 Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda=0.154$  nm)的 Bruker D8 衍射仪,扫描范围为 20°~90°,扫描速度为 3.5(°)/min。

#### 1.4.3 X 射线光电子能谱(XPS)

采用 XPS 分析样品的化学状态和电子转移。XPS 在 Thermo Scientific K-Alpha 型光谱仪上进行,X 射线源为单色 Al K $\alpha$  (光子能量为 1486.6 eV)。所有结合能均基于表面不定形碳 C 1s 在 284.8 eV 处的峰作为电荷校正。

#### 1.4.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

采用 FT-IR 分析 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸过程中产物的红外光谱。FT-IR 采用 Thermo Fisher iS10 型红外光谱仪,光谱范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.4.5 电子顺磁共振(EPR)

采用 EPR 测试 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸过程中的自由基。EPR 信号检测是在环境温度下使用 Bruker EPR A-300 光谱仪记录的。EPR 光谱仪的设置如下:中心场为 3511.39 G;扫描宽度为 100 G;微波频率为 9.86 GHz;调制频率为 100 kHz;功率为 101 mW;转换时间为 10 ms。通过记录室温下被 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO)捕获的甲酸溶液(10 mol/L)催化过程中产生的自由基的 EPR 信号进行自旋捕获实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiB<sub>2</sub> 与 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化剂的形貌分析

图 1(a)为 TiB<sub>2</sub> 的 TEM 图,从图中可以看出,TiB<sub>2</sub> 具有明显的层状结构。图 1(b)为 Ni/TiB<sub>2</sub> 的 HR-TEM 图,从图中可以看出,0.33 nm 的晶格间距对应于 TiB<sub>2</sub> 的(001)晶面,0.18 nm 的晶格间距对应为 Ni 的(200)晶面。Ni 纳米粒子完全被 TiB<sub>2</sub> 载体所包裹,形成了具有 Ni 芯封装的核壳结构。图 1(c)和图 1(d)分别为 Ni/TiB<sub>2</sub> 的 HAADF-STEM 谱图和 EDS 谱图,从图中可以看出,Ti、B、Ni 元素共存且 Ni 纳米粒子较为均匀地分布在 TiB<sub>2</sub> 表面。

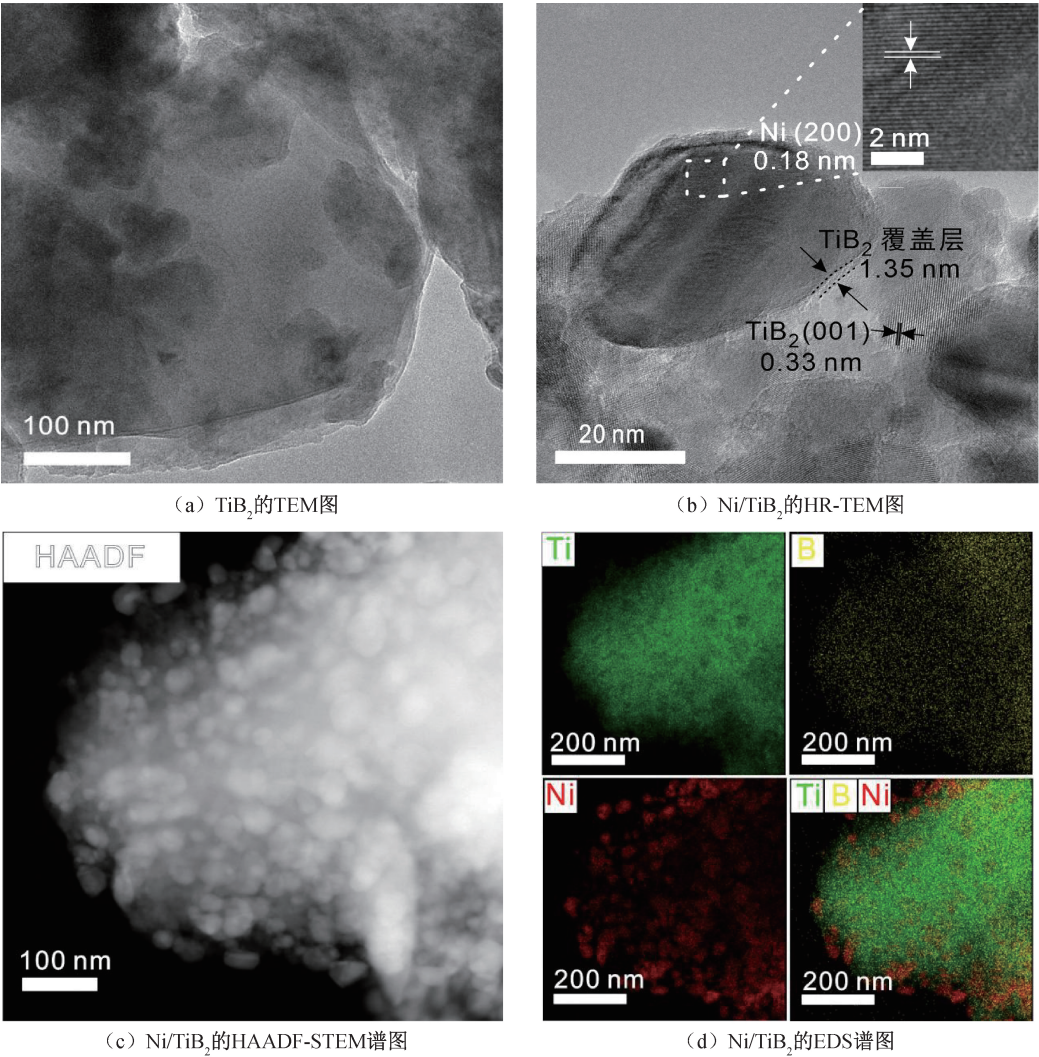


图 1  $\text{TiB}_2$  的 TEM 图以及  $\text{Ni}/\text{TiB}_2$  的 TEM 图、HR-TEM 图、HAADF-STEM 谱图和 EDS 谱图

2.2  $\text{Ni}/\text{TiB}_2$  催化剂的结构分析

图 2 为  $\text{Ni}/\text{TiB}_2$  纳米催化剂的 XRD 图,从图中可以看出: $\text{TiB}_2$  样品在  $25.6^\circ$ 、 $34.1^\circ$ 、 $44.4^\circ$ 、 $57.0^\circ$ 、 $61.1^\circ$ 、 $68.3^\circ$ 、 $71.9^\circ$ 、 $78.6^\circ$ 和  $88.4^\circ$ 处出现 9 个衍射峰,分别对应于六方晶型  $\text{TiB}_2$  的 (001)、(100)、(101)、(002)、(110)、(111)、(200)、(201)和 (112)晶面(PDF card No.35-0741)。此外,在  $44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$ 和  $76.4^\circ$ 处观察到的 3 个衍射峰,分别对应于  $\text{Ni}$  的 (111)、(200)和 (220)晶面(PDF card No. 04-0850)。结合图 2 结果,进一步表明本文已成功制备了  $\text{Ni}/\text{TiB}_2$  催化剂。

图 3(a)为  $\text{Ni}/\text{TiB}_2$  的 XPS 全谱图,从中清楚地显示了 C 1s (285 eV)、B 1s (193 eV)、Ti 2p (459 eV)、O 1s (532 eV)和 Ni 2p (852 eV)的特征峰。图 3 (b) 为 Ti 2p 的高分辨率 XPS 谱图,460.6 eV 和 454.6 eV 处出现两个峰,这归属于  $\text{TiB}_2$  中的  $\text{Ti}^{2+}$ ;此外在 457.9 eV 和 459.1 eV 处能

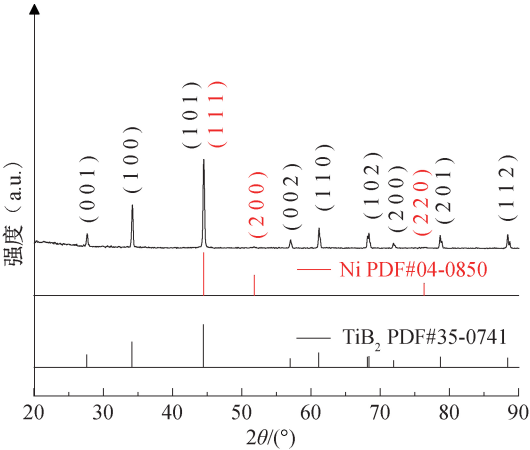


图 2  $\text{Ni}/\text{TiB}_2$  的 XRD 图

观察到明显的两个峰,这分别对应于  $\text{TiB}_2$  表面暴露在空气中被部分氧化导致的  $\text{TiBO}_3$  的  $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Ti}^{4+}$ [23-24]。负载  $\text{Ni}$  纳米粒子后,Ti 2p 的峰向低结合能偏移, $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiBO}_3$  物种大幅度减少,这可能是由于 B 向  $\text{Ni}$  表面迁移导致的:表面迁移形成

了一个包裹 Ni 纳米颗粒的 TiB<sub>2</sub> 覆盖层,其中 B 一边与 Ni 结合,另一边与 Ti 结合,而表面的 Ti 被空气中的氧气钝化。由于二氧化钛只在表面形成且 Ni 纳米粒子的存在,导致在 Ni 表面形成的 Ni—B—Ti—O 结构并没有降低整体的 Ti<sup>4+</sup>,而只是减弱了 Ti—B 之间的相互作用,这与 Ti 2p 光谱的观察结果一致。图 3(c)为 B 1s 的高分辨率 XPS 谱图,从中可以看出,位于 193.0 eV 和 187.9 eV 处出现两个峰,分别对应于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub>;负载 Ni 之后,TiB<sub>2</sub> 峰面积所占比从 20.4% 下降到 3.3%,这是由于包裹 Ni 的 TiB<sub>2</sub> 覆盖层更易被氧化,导致表面处 TiB<sub>2</sub> 物种的减少,这一结论与 Ti 2p 的 XPS 所得结果相一致。在 XRD 谱图中没有观察到其氧

化态的存在,这表明氧化只发生在 TiB<sub>2</sub> 的表面。图 3(d)为 Ni 2p 的高分辨率 XPS 谱图,Ni/TiB<sub>2</sub> 的 Ni 2p 的高分辨率光谱可以被分为六个峰,852.2 eV、869.4 eV 处的峰归属于 Ni<sup>0</sup>,卫星峰出现在 880.8 eV 和 861.9 eV,在 874.1 eV 和 856.7 eV 处的峰归属于 Ni<sup>2+</sup>[25],这可能是由于采用浸渍法制备导致部分 Ni<sup>0</sup> 发生氧化。Ni/SiO<sub>2</sub> 的 Ni 2p 的高分辨率光谱可以被分为五个峰,位于 872.8、863.5 eV 和 855.3 eV 处的峰对应于 Ni<sup>2+</sup>,879.5 eV 和 860.8 eV 则为卫星峰[26]。这是由于 Ni/SiO<sub>2</sub> 无法形成类似于 Ni/TiB<sub>2</sub> 的核壳结构导致 SiO<sub>2</sub> 上的 Ni 完全暴露于空气中,因此金属 Ni 表面被全部氧化成 Ni<sup>2+</sup>。

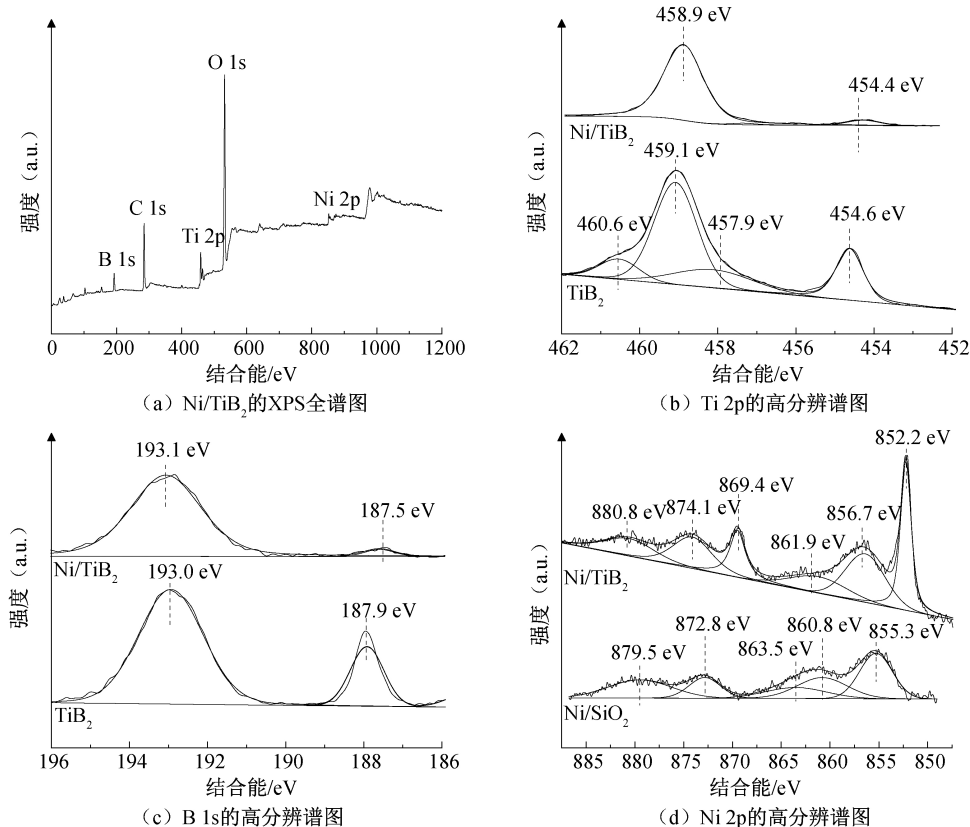


图 3 Ni/TiB<sub>2</sub>、Ni/TiB<sub>2</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 中的 Ti 2p 和 B 1s 以及 Ni/TiB<sub>2</sub> 和 Ni/SiO<sub>2</sub> 中的 Ni 2p 的 XPS 谱图

### 2.3 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能分析

图 4 为制备工艺对 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能的影响。煅烧温度对 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能的影响如图 4(a)所示,随着煅烧温度的升高,Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能先升高、后降低,当煅烧温度为 600 °C 时,Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能最好。这是由于煅烧温度能影响 TiB<sub>2</sub> 覆盖层厚度[23],过高的煅烧温度导致 TiB<sub>2</sub> 覆盖层变厚,从而降低 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能。在相同条件下,研究 Ni 负载量对于 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能的影响见图 4(b),

从图中可以看出,纯 TiB<sub>2</sub> 催化甲酸(10 mol/L)产氢的速率较低,反应 0.5 h 时氢气产生量仅为 2.8 μmol(TOF 值为 0.02 h<sup>-1</sup>);随着 Ni 含量的增加,TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢效率逐渐增加,当 Ni 与 TiB<sub>2</sub> 质量比为 1:20 时达到最佳催化甲酸制氢性能,0.5 h 时 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸产氢量为 60 μmol;之后进一步增加 Ni 与 TiB<sub>2</sub> 质量比,Ni 在 TiB<sub>2</sub> 载体上分布不均匀,容易引起团聚,降低活性位点从而抑制 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能。

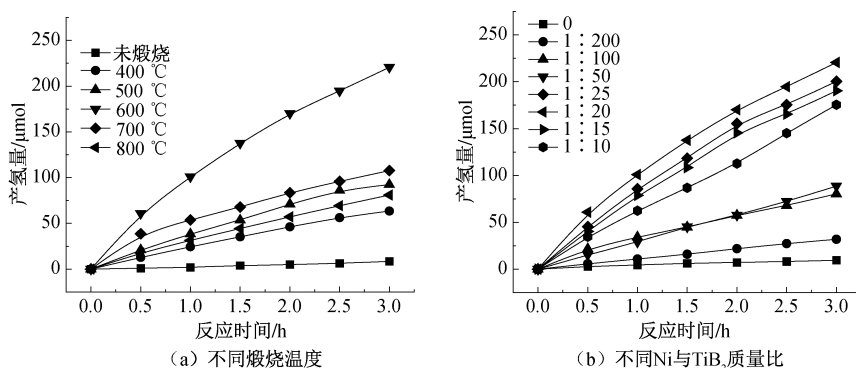


图4 不同煅烧温度和不同 Ni 与  $\text{TiB}_2$  质量比下 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸产氢量与反应时间的关系曲线

图 5(a)为  $\text{TiB}_2$  上分别负载 Fe、Co、Ni、Mn 四种过渡金属以及将 Ni 负载在不同载体 ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ ) 上所制备的负载金属催化剂的催化甲酸制氢性能图,根据图中催化产氢量的变化可以清楚地看出,相比于其他催化剂,只有 Ni/ $\text{TiB}_2$  对甲酸有很好的催化效果。这是因为 Ni 能被  $\text{TiB}_2$  所覆盖,且 Ni 与  $\text{TiB}_2$  存在强烈的电子相互作用,即 Ni 与  $\text{TiB}_2$  存在 SMSI 效应,所以能够有效催化甲酸制氢。不同甲酸浓度对于 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸制氢性能的影响如图 5(b)所示,在 0~10 mol/L 甲酸浓度范围内,随着甲酸浓度的增加, Ni/ $\text{TiB}_2$  催化制氢性能逐渐提升。在 10 mol/L 时,催化剂 TOF 为  $5.85 \text{ h}^{-1}$ ,此后进一步增加甲酸浓度,则催化甲酸制氢性能下降,表明甲酸浓度过高会抑制 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸制氢反应的进行。图 5(c)为不同反应温度下 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸制氢性能的效果图,随着反应温度从  $25^\circ\text{C}$  增加到  $70^\circ\text{C}$ , 3 h 时相应的产氢量从  $220 \mu\text{mol}$  增加到  $995 \mu\text{mol}$ ,表明反应速率随温度升高而增大。图 5(d)为  $\text{TiB}_2$  和 Ni/ $\text{TiB}_2$  相对应的阿伦尼乌斯图,根据不同温度下的反应速率由阿伦尼乌斯方程可求得催化反应的表现活化能( $E_a$ ):

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (3)$$

其中:  $\ln A$  为直线截距,  $-E_a/R$  为直线斜率,  $R$  为气体常数,  $T$  为反应温度。根据式(3)可得  $\text{TiB}_2$  和 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸制氢反应的活化能分别为  $51.8 \text{ kJ/mol}$  和  $41.4 \text{ kJ/mol}$ ,表明 Ni 与  $\text{TiB}_2$  载体之间的 SMSI 效应能显著降低反应能垒,更有利于甲酸催化分解制氢。

#### 2.4 Ni/ $\text{TiB}_2$ 催化甲酸循环稳定性分析

为评估 Ni/ $\text{TiB}_2$  的稳定性,在 10 mol/L 甲酸下对其进行循环测试。图 6(a)为 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸循环图,如图所示,在 6 个循环周期后 Ni/ $\text{TiB}_2$  的产氢量没有显著降低( $185 \mu\text{mol}$ ),为首次循环产氢量的 84%。图 6(b)为 Ni/ $\text{TiB}_2$  反应前后的 XRD 图,如图

所示, Ni/ $\text{TiB}_2$  在催化前后晶型并未发生改变。由此可见,所制备的 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化剂催化稳定性良好。

图 7 为 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化剂在室温下不同时间催化甲酸溶液的红外光谱图。由图 7 可知,随着反应时间的增加,在  $1593 \text{ cm}^{-1}$  波数处出现明显的  $\text{HCOO}^*$  [27]。在  $1462 \text{ cm}^{-1}$  和  $1394 \text{ cm}^{-1}$  处的峰来自碳酸盐物种  $\nu(\text{CO}_3)$  [28]。  $1354 \text{ cm}^{-1}$  对应于甲酸盐物种。在  $1248 \text{ cm}^{-1}$  处的峰,对应于  $\text{HCOOH}$  中的  $\text{CO}-\text{COH}$  变形振动。表明  $\text{HCOOH}$  分子在催化剂表面发生顺式吸附。  $1184 \text{ cm}^{-1}$  处的峰,归属于  $\text{HCOOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在 Ni/ $\text{TiB}_2$  表面的共吸附。

利用液相 EPR 对 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸溶液产氢的过程进行检测,结果如图 8 所示。未添加 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化剂时并未检测到任何自由基的产生,在添加催化剂后只观察到二氧化碳自由基( $\cdot\text{CO}_2$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的信号。这表明 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸溶液分解反应遵循脱氢路径进行( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ),具有良好的氢气选择性,并无脱水反应的发生,其中羟基自由基的出现可归因于水分子在 Ni/ $\text{TiB}_2$  位点上的解离。

### 3 结论

本文通过熔盐法辅助的硼热还原反应制备了层状结构的纳米  $\text{TiB}_2$ ,再采用浸渍法制备 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化剂;并利用 TEM、XRD、XPS 等表征方法对 Ni/ $\text{TiB}_2$  的各项性能进行分析,考察煅烧温度、Ni 含量、甲酸浓度、反应温度等影响因素对 Ni/ $\text{TiB}_2$  催化甲酸制氢性能的影响,所得主要结论如下:

a) Ni/ $\text{TiB}_2$  催化剂中的 Ni 纳米粒子完全被  $\text{TiB}_2$  载体所包裹,形成了具有 Ni 芯封装的核壳结构,且 Ni 纳米粒子较为均匀地分布在整个  $\text{TiB}_2$  表面,其中 Ni 和  $\text{TiB}_2$  之间存在强烈的电子相互作用,这表明 Ni 纳米粒子与  $\text{TiB}_2$  载体存在 SMSI 效应。

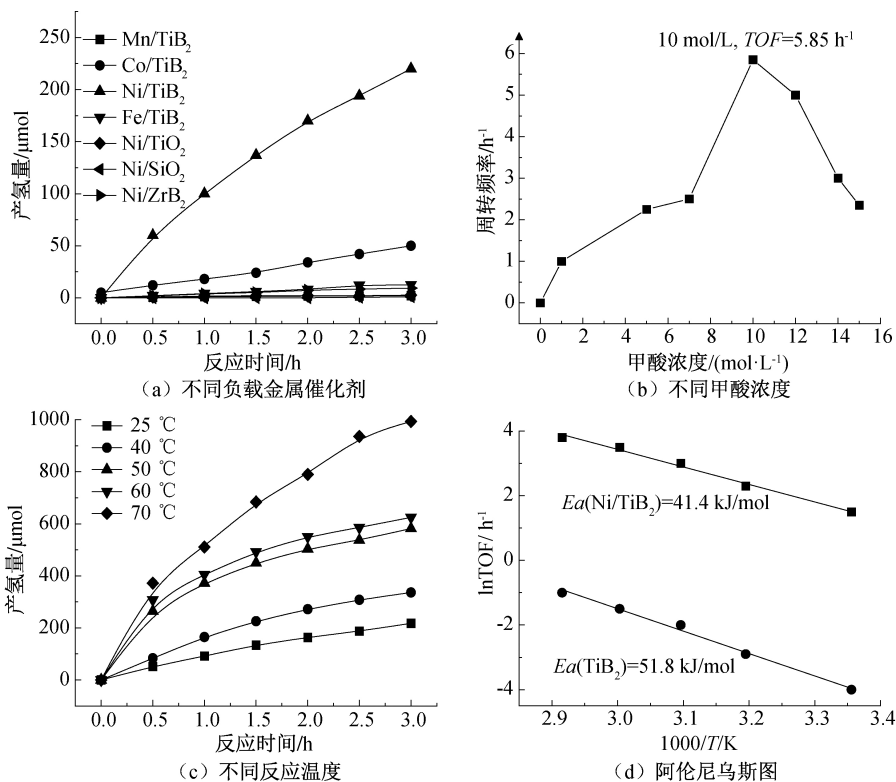


图 5 不同负载金属催化剂、Ni/TiB<sub>2</sub> 在不同甲酸浓度、不同反应温度下催化甲酸产氢量与反应时间的关系曲线及阿伦尼乌斯图

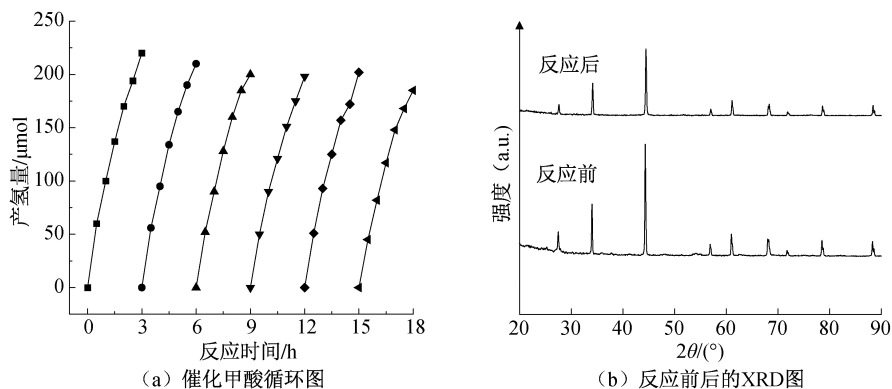
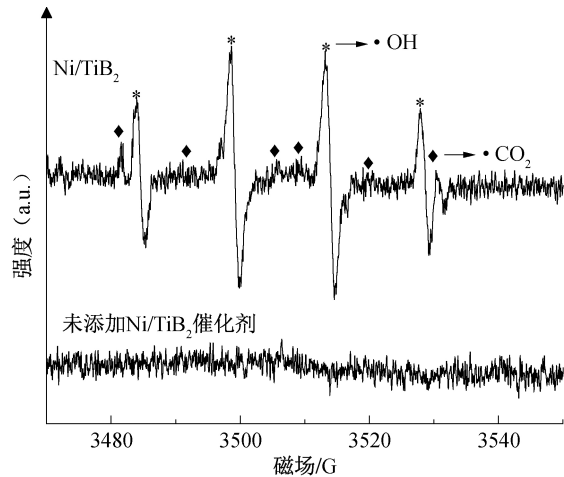
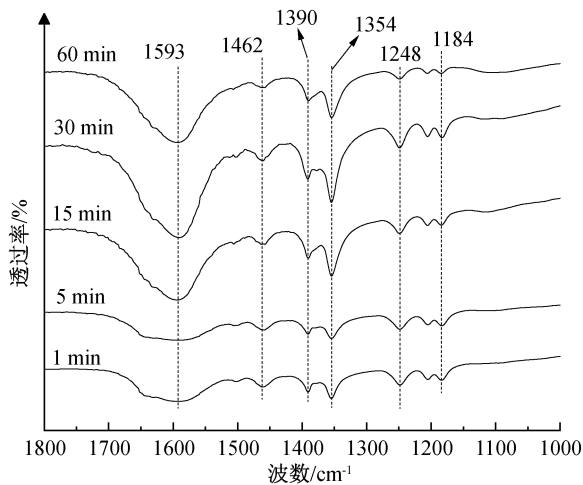


图 6 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸循环图及反应前后的 XRD 图



b)制备过程中煅烧温度和 Ni 含量均能显著影响 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸制氢性能。煅烧温度为 600 °C、Ni 与 TiB<sub>2</sub> 质量比为 1:20,所制得的 Ni/TiB<sub>2</sub> 具有最佳的催化活性。相同条件下所制备的 Mn/TiB<sub>2</sub>、Co/TiB<sub>2</sub>、Fe/TiB<sub>2</sub>、Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/SiO<sub>2</sub> 难以催化甲酸产氢。在 Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸体系中,甲酸浓度和反应温度对于催化产氢速率均有显著影响。Ni/TiB<sub>2</sub> 催化甲酸产氢速率随反应温度升高而显著增加。随着甲酸浓度增加至 10 mol/L, Ni/TiB<sub>2</sub> 室温(25 °C)催化甲酸性能最佳,3 h 时产氢量为 220 μmol。通过变温实验表明负载 Ni 后 TiB<sub>2</sub> 活化能从 51.8 kJ/mol 下降至 41.4 kJ/mol。反应温度为 25 °C 时, Ni/TiB<sub>2</sub> 催化 10 mol/L 甲酸 TOF 高达 5.85 h<sup>-1</sup>,而单纯的 TiB<sub>2</sub> 在相同条件下,催化性能较低,TOF 仅为 0.02 h<sup>-1</sup>。

c)Ni/TiB<sub>2</sub> 在第 6 次循环时产氢量并未出现明显下降,且循环后 Ni/TiB<sub>2</sub> 的衍射峰并未发生显著改变;Ni/TiB<sub>2</sub> 在催化甲酸过程中只生成·CO<sub>2</sub> 自由基和·OH 自由基,遵循脱氢路径表明 Ni/TiB<sub>2</sub> 具有良好的循环稳定性和氢气选择性。

## 参考文献:

- [1] Fox E B, Velu S, Engelhard M H, et al. Characterization of CeO<sub>2</sub>-supported Cu-Pd bimetallic catalyst for the oxygen-assisted water-gas shift reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 260(2): 358-370.
- [2] Wan X Y, Zhou C M, Chen J S, et al. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water catalyzed by functionalized carbon nanotube-supported Au-Pd alloy nanoparticles[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(7): 2175-2185.
- [3] Yang S L, Cao C Y, Sun Y B, et al. Nanoscale magnetic stirring bars for heterogeneous catalysis in microscopic systems[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(9): 2699-2702.
- [4] Häkkinen H, Abbet S, Sanchez A, et al. Structural, electronic, and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: Supported gold nanoclusters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(11): 1297-1300.
- [5] Joo S H, Park J Y, Tsung C K, et al. Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(2): 126-131.
- [6] Matsubu J C, Zhang S, DeRita L, et al. Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(2): 120-127.
- [7] Tang H L, Su Y, Zhang B S, et al. Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide[J]. *Science Advances*, 2017, 3(10): e1700231.
- [8] Mao X Y, Foucher A C, Montini T, et al. Epitaxial and strong support interactions between Pt and LaFeO<sub>3</sub> films stabilize Pt dispersion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(23): 10373-10382.
- [9] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, 100(1): 170-175.
- [10] Bruix A, Rodriguez J A, Ramírez P J, et al. A new type of strong metal-support interaction and the production of H<sub>2</sub> through the transformation of water on Pt/CeO<sub>2</sub> (111) and Pt/CeO (x)/TiO<sub>2</sub> (110) catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(21): 8968-8974.
- [11] Wu Z F, Li Y Y, Huang W X. Size-dependent Pt-TiO<sub>2</sub> strong metal-support interaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(12): 4603-4607.
- [12] Willinger M G, Zhang W, Bondarchuk O, et al. A case of strong metal-support interactions: Combining advanced microscopy and model systems to elucidate the atomic structure of interfaces [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(23): 5998-6001.
- [13] Liu X Y, Liu M H, Luo Y C, et al. Strong metal-support interactions between gold nanoparticles and ZnO nanorods in CO oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 10251-10258.
- [14] Carrasco J, López-Durán D, Liu Z Y, et al. In situ and theoretical studies for the dissociation of water on an active Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst: Importance of strong metal-support interactions for the cleavage of O-H bonds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(13): 3917-3921.
- [15] Fu Q, Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces [J]. *Surface Science Reports*, 2007, 62(11): 431-498.
- [16] Tang H L, Wei J K, Liu F, et al. Strong metal-support interactions between gold nanoparticles and nonoxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(1): 56-59.
- [17] Dong J H, Fu Q, Jiang Z, et al. Carbide-supported Au catalysts for water-gas shift reactions: A new territory for the strong metal-support interaction effect [J].

- Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (42): 13808-13816.
- [18] Dong J H, Fu Q, Li H B, et al. Reaction-induced strong metal-support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142 (40): 17167-17174.
- [19] Dinh K N, Liang Q H, Du C F, et al. Nanostructured metallic transition metal carbides, nitrides, phosphides, and borides for energy storage and conversion[J]. Nano Today, 2019, 25: 99-121.
- [20] 陶强, 马帅领, 崔田, 等. 过渡金属硼化物的结构与性质[J]. 物理学报, 2017, 66(3): 036103.
- [21] Albert B, Hillebrecht H. Boron: Elementary challenge for experimenters and theoreticians[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48 (46): 8640-8668.
- [22] Akopov G, Yeung M T, Kaner R B. Rediscovering the crystal chemistry of borides[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21): 1604506.
- [23] Li R H, Liu Z Q, Trinh Q T, et al. Strong metal-support interaction for 2D materials: Application in noble metal/TiB<sub>2</sub> heterointerfaces and their enhanced catalytic performance for formic acid dehydrogenation [J]. Advanced Materials, 2021, 33(32): 2101536.
- [24] Ranjit R, Zagodzón-Wosik W, Rusakova I, et al. Formation of contacts and integration with shallow junctions using diborides of Ti, Zr and Hf[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2004, 8(2): 176-184.
- [25] Zhou Z N, Ng Y H, Xu S J, et al. A CuNi alloy-carbon layer core-shell catalyst for highly efficient conversion of aqueous formaldehyde to hydrogen at room temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(31): 37299-37307.
- [26] Wang G S, Yan Z X, Wang N H, et al. NiO/Ni metal-organic framework nanostructures for asymmetric supercapacitors [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(9): 9034-9043.
- [27] Jiang K, Xu K, Zou S Z, et al. B-doped Pd catalyst: Boosting room-temperature hydrogen production from formic acid-formate solutions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (13): 4861-4864.
- [28] Zhang J M, Lu N, Peng Z X, et al. The interplay of Ag and ferromagnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for optimized oxygen-promoted hydrogen evolution via formaldehyde reforming[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(19): 6462-6469.

(责任编辑:刘国金)